UEBER

Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure

und

ihre Derivate.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

BEI DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG

VORGELEGT VON

WILHELM STROMMENGER

AUS

KELZENBERG.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1885.

Seinen lieben Geschwistern

GEWIDMET IN FREUNDLICHER ERINNERUNG

vom VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0140

Die Anthrachinonsulfonsäuren sind zuerst von Graebe, Liebermann und Caro dargestellt und beschrieben*). Sie erhielten dieselben beim Erhitzen von Anthrachinon mit Schwefelsäure und bemerkten dabei schon, dass ein Säuregemisch aus Mono- und Disulfonsäure entstand, ohne jedoch die letzteren genauer zu untersuchen. Erst viel später theilte Caro mit, dass die Disulfonsäure aus 2 Isomeren, der α- und β-Säure bestände, ohne aber die Eigenschaften oder Entstehung der beiden Säuren anzugeben.

Die Anthrachinonsulfonsäuren sind auch von Graebe, Liebermann und Caro dadurch erhalten worden, dass das Anthracen zuerst in die entsprechende Sulfonsäure übergeführt wurde und diese dann durch oxydirende Mittel in die entsprechenden Anthrachinonsulfonsäuren übergeführt wurde. Auf demselben Prinzip beruht auch die von Auerbach angegebene Methode, nur wird hier als oxydirendes Mittel die Schwefelsäure selbst angewandt.

---

*) Ann. der Chem. und Pharm. 160—130.)

Letztere bildet zuerst Anthracensulfonsäure, bei weiterem Erhitzen aber giebt die überschüssige Schwefelsäure Sauerstoff ab, welcher die zuerst gebildete Anthracensulfonsäure oxydirt, während gleichzeitig schweflige Säure entweicht.

Die beiden letzten Methoden der Anthrachinonsulfonsäure-Darstellung sind wenig angewandt worden, weil sie den ersten in vieler Hinsicht nachstehen.

Bei der Darstellung der Anthrachinonsulfonsäuren durch Erhitzen von Anthrachinon und Schwefelsäure wiegen je nach der angewandten Menge Schwefelsäure und nach der höheren oder niedrigeren Temperatur Monosulfonsäure oder Disulfonsäuren vor. Erstere entsteht hauptsächlich, wenn von Schwefelsäure kein grosser Ueberschuss vorhanden ist, und möglichst niedrige Temperatur angewandt wird. Die letzteren entstehen, wenn Anthrachinon mit einem grossen Ueberschuss von starker Schwefelsäure bei hoher Temperatur so lange erhitzt wird, bis sich die Masse in Wasser vollständig löst. Die Anthrachinon-α-disulfonsäure bildet sich vorwiegend, wenn das Gemisch von Anthrachinon und Schwefelsäure längere Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt wird. Die Anthrachinon-β-disulfonsäure entsteht neben der α-Disulfonsäure bei Einwirkung eines Ueberschusses von Schwefelsäure auf Anthrachinon bei niederer Temperatur,

Mit Sicherheit sind bis jetzt 3 Anthrachinonsulfonsäuren bekannt, und zwar **eine** Monosulfonsäure und **zwei** Disulfonsäuren, die α- und die β-Anthrachinondisulfonsäure. Es sind jedoch noch viele andere Sulfonsäuren möglich, da die Theorie nicht weniger als 10 Disulfonsäuren vorher sehen lässt. Wird das Gemisch der verschiedenen Sulfonsäuren durch Aetznatron oder Soda in die entsprechenden Natronsalze verwandelt, so wird das monosulfonsaure Natron von Schwefelsäure kaum verändert, und bleibt beim Behandeln mit Wasser, als in diesem unlöslich oder doch schwer löslich, zurück, während die disulfonsauren Natronsalze durch Schwefelsäure in saure Salze übergeführt werden, die sich in Wasser leicht lösen und so von dem monoanthrachinonsulfonsauren Natron leicht getrennt werden können.

Da diese Sulfonsäuren beim Schmelzen mit Aetzkali schöne Farbstoffe liefern, unter anderen z. B. das Alizarin, ist es erklärlich, dass in verschiedenen Richtungen vielfach darüber gearbeitet ist.

Die ersten Nitrirungsversuche aber wurden erst im Jahre 1881 auf Veranlassung von Herrn Prof. Claus im hiesigen Universitätslaboratorium von Mac Houl ausgeführt.[1]) Derselbe nitrirte die Anthrachinonmonosulfonsäure. Kurz darauf wurde

---

[1]) Mac Houl, Inaug.-Dissert. Freiburg 1881).

die Anthrachinonmonosulfonsäure von Albersheim nitrirt[1]) und es stellte sich dabei heraus, dass 2 Nitrosäuren entstehen, die α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure und die β-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure. Dann unternahm es Schneider[2]), die Nitroderivate der Anthrachinon-α-disulfonsäure zu untersuchen. Es blieb jetzt nur noch die Anthrachinon-β-disulfonsäure übrig, deren Nitroderivate noch nicht dargestellt und untersucht waren.

---

[1]) Berl. Ber.
[2]) Schneider. Inaug-Dissert. Freiburg 1884.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Claus unternahm ich es, die Nitrosubstitutionsproducte der Anthrachinon-β-disulfonsäure und ihre Derivate näher zu studiren.

Schon bei der Darstellung der Nitro-Anthrachinon-β-disulfonsäure stiess ich auf Hindernisse, da dieselbe nach dem Nitriren sich wesentlich anders als die Nitroanthrachinon-α-disulfonsäure verhielt und nicht wie diese aus der concentrirten Schwefelsäurelösung ausfiel, sondern auch nach häufigem Eindampfen vollständig in Lösung blieb, und desshalb auf umständlicherem Wege dargestellt werden musste. Ich habe sie auf zweierlei Art dargestellt, und auf die zweite Art eine reine Säure gewonnen.

Aus dem Bleisalz dieser Säure stellte ich mir die Amidoanthrachinon-β-disulfonsäure dar, die im Allgemeinen mit der Amidoanthrachinon-α-disulfonsäure übereinstimmt, besonders aber darin, dass sie wie diese beim Eindampfen und Erhitzen auf 150°C die Amido-Gruppe verliert und Oxyanthrachinon-β-disulfonsäure liefert.

Die reine Oxyanthrachinon-β-disulfonsäure stellte ich mir durch Einleiten von salpetriger Säure in die Amidoanthrachinon-β-disulfonsäure dar.

Durch Einwirken von concentrirter Schwefelsäure auf die Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure erhielt ich die Dioxyamidoanthrachinon-β-disulfonsäure.

Endlich liess ich noch Aetzkali in der Hitze auf Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure einwirken.

Ein Versuch, durch Einwirken von trockenem Ammoniak auf das Nitroanthrachinon-β-disulfonchlorid in aetherischer Lösung ein Nitroanthrachinon-β-disulfonamid darzustellen misslang, da ich eine schwarzbraune, dickflüssige Masse bekam, die nicht trocken erhalten werden konnte, ausserdem nicht von dem sich bildenden Chlorammonium zu trennen war.

Mein Ausgangsmaterial war das anthrachinon-β-disulfonsaure Natron.

Dasselbe war aus der badischen Anilin- und Soda-Fabrik zu Ludwigshafen a. Rh. bezogen. Es zeichnet sich durch grosse Reinheit aus. Beim Auflösen in Wasser bleibt nur ein geringer Rückstand, der aus anorganischen Substanzen besteht. In Wasser ist es leicht löslich, die concentrirte Lösung zeigt eine dunkelbraune Farbe. Es lässt sich aus Wasser leicht in Krystallen erhalten, wenn man zu der heiss filtrirten, gesättigten Lösung so viel Alkohol zusetzt, dass eben noch beim Umrühren ein bleibender Niederschlag entsteht. Lässt man es dann einige Tage stehen, so krystallisirt es in schönen, glänzenden Nadeln aus.

Um nun die Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure darzustellen, musste ich ein Salz haben, dessen Base mit Schwefelsäure ein unlösliches Salz bildet, da das schwefelsaure Natron, welches sich beim Nitriren des anthrachinon-β-disulfonsauren Natrons bilden würde, weil mit Salpetersäure und Schwefelsäure nitrirt werden muss, nicht wohl von der Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure getrennt werden kann, da die Löslichkeitsverhältnisse der Beiden ziemlich

gleich sind. Ich stellte mir zuerst das anthrachinon-β-disulfonsaure Blei dar, indem ich eine Lösung des Natronsalzes mit kohlensaurem oder essigsaurem Blei versetzte. Es ist ein gelbes Salz, welches in Wasser so leicht löslich ist, dass ich nur eine sehr geringe Ausbeute des reinen Salzes zum Nitriren bekam. In Folge dessen unterliess ich weitere Versuche mit diesem Salz und stellte mir das in Wasser viel schwerer lösliche Barytsalz dar, und zwar indem ich die heisse Lösung des anthrachinon-β-disulfonsauren Natrons mit einer heissen Chlorbaryumlösung sättigte.

Es bildet sich sofort ein schwerer gelber Niederschlag von anthrachinon-β-disulfonsaurem Baryt. Da beim Auswaschen das Waschwasser sehr langsam durchgeht, auch bei Anwendung einer Saugpumpe, so empfiehlt es sich, zuerst einige Male mit viel Wasser zu decantiren, und dann erst im Trichter vollends auszuwaschen. Das Salz ist in Wasser schwer löslich, so dass es eine gute Ausbeute giebt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, krystallisirt es in dünnen, glänzenden Blättchen. Auch aus verdünnter Salzsäure lässt es sich umkrystallisiren und krystallisirt dann in sechsseitigen Prismen. Um es zum Nitriren vollständig zu reinigen, muss so lange mit Wasser ausgewaschen werden, bis keine Reaction auf Chlor mehr erfolgt.

Darstellung der Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure.

Das durch Auswaschen vollkommen gereinigte, dann sorgfältig getrocknete anthrachinon-β-disulfonsaure Baryumsalz wurde fein zerrieben und dann in kleinen Portionen in eine Kochflasche eingetragen, in welcher ein Nitrirungsgemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure war, und zwar betrug das Gewicht des Gemisches das 4—6fache von dem des Salzes: Es trat sofort eine heftige Reaction ein.

Darauf liess ich das Gemisch so lange stehen, bis die Reaction nachliess, und erhitzte dann zuerst gelinde, später etwas stärker, wobei in dichtem Strome rothe Dämpfe entwichen: Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis keine rothen Dämpfe mehr auftraten. Dann wurde die Masse in einem dünnen Strahl in viel Wasser gegossen und so oft mit neuen Mengen Wasser eingedampft, bis alle Salpetersäure verjagt war, und schliesslich vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt.

Dampft man nun bei der Nitroanthrachinon-α-disulfonsäure das Filtrat auf dem Wasserbade ungefähr so weit ein, dass das Volum dem der

ursprünglich zugesetzten Schwefelsäure gleich ist, so fällt nach der Angabe von Schneider[1]) die Säure als ein gelbes Pulver aus, welches dann durch Absaugen auf einer Bunsen'schen Pumpe und Trocknen zwischen Thonplatten leicht trocken erhalten werden kann.

Um zu sehen, ob sich die Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure eben so verhält, dampfte ich verschiedene Male so weit ein, wie es auf dem Wasserbade möglich war, doch ist offenbar die Säure in Schwefelsäure so leicht löslich, dass auch nach längerem Stehen Nichts ausfiel. Ich musste also einen anderen Weg einschlagen: Zu dem Zwecke wurde die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung mit reinem kohlensauren Baryt behandelt, wodurch die überschüssige Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt ausgefällt, während die Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure ein lösliches Barytsalz bildet. Ob die Säure vollständig in das Barytsalz übergeführt ist, kann man leicht daran erkennen, dass die hellgelbe Farbe der Lösung in eine rothgelbe übergegangen ist.

Die Lösung des Nitroanthrachinon-β-disulfonsauren Baryum's wurde von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt, dann zur Trockne eingedampft und der Rückstand getrocknet.

---

[1]) Inaug.-Diss. 1883.

Da das reine kohlensaure Baryum zu theuer ist, die grossen Mengen Schwefelsäure zu neutralisiren, und andererseits das reine Bleisalz der Nitrosäure dieselben Dienste, wie das Barytsalz thut, so fällte ich die überschüssige Schwefelsäure mit Bleiglätte. Dieses geht am besten, wenn man in die sehr verdünnte Lösung immer nur kleine Portionen der Bleiglätte einträgt; und auch hier tritt, wenn die Schwefelsäure als schwefelsaures Blei ausgefällt ist, und das Nitro-Bleisalz sich gebildet hat, eine röthliche Färbung ein.

Die Lösung wurde von dem schwefelsauren Blei abfiltrirt, dann eingedampft und der Rückstand getrocknet.

Aus diesem nitroanthrachinon-β-disulfonsauren Blei stellte ich mir das Nitroanthrachinon-β-disulfonchlorid dar.

In einem gut getrockneten Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler wurde das sorgfältig getrocknete und fein zerriebene nitroanthrachinon-β-disulfonsaure Blei mit einem kleinen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid auf dem Oelbade erhitzt. Die Reaction geht vor sich, wenn die Temperatur bis auf 150—160° C gesteigert wird, wobei ganze Ströme von Salzsäure entweichen.

Man erhitzt so lange, bis die ganze Masse dickflüssig geworden ist: die Reaction ist dann beendigt und beim Erkalten erstarrt die Masse wieder.

Alsdann bringt man den Inhalt des Kolbens in kleinen Portionen in viel Wasser, zerreibt unter Wasser, filtrirt und wäscht so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser mit salpetersaurem Silber keine Chlor-Reaction mehr giebt. Nachdem man nun die Masse getrocknet hat, bringt man sie in kleinen Portionen in einen Extractionsapparat und zieht mit Aether aus, um das Chlorid, welches in Aether löslich ist, von dem Chlorblei, welches sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Bleisalz der Nitrosulfonsäure gebildet hat, zu trennen. Man extrahirt so lange, bis der zurücktropfende Aether nicht mehr gelb gefärbt ist. Die ätherische Lösung lässt man auf Wasser verdunsten, es bleibt dann das Sulfonchlorid, welches in Wasser unlöslich und gegen kaltes Wasser nicht beständig ist, zurück.

Das Nitroanthrachinon-β-disulfonchlorid ist, wenn man die ätherische Lösung für sich allein verdunsten lässt, zuerst klebrig, und dann kann man es unter dem Exsiccator nicht gut zur Trockne bringen. Im Trockenofen kann man es auch nicht trocknen, weil es sich bei 100° C. schon theilweise zersetzt. Lässt man aber den Aether auf Wasser verdunsten, so scheint die klebrige Masse in das Wasser hineinzugehen. Dieses färbt sich braun und das Chlorid kann nach dem Zerreiben

unter Wasser und Auswaschen damit unter dem Exsiccator vollständig trocken erhalten werden.

Kocht man dieses so erhaltene Chlorid längere Zeit mit viel Wasser, so wird es in Salzsäure und die freie Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure zersetzt, und man bekommt, nachdem man die Salzsäure durch öfteres Abdampfen verjagt hat, die freie Säure.

Die auf diese Weise erhaltene Säure bildet nach dem Eindampfen eine dicke, syrupartige, schwarzbraune Masse, die auf dem Wasserbade sowohl wie im Exsiccator über conc. Schwefelsäure nicht fest erhalten werden konnte und desshalb nicht zu analysiren war.

Nachdem ich einen Theil der Säure in Alkohol gelöst und Aether übergeschichtet hatte, bekam ich nach einiger Zeit zwar einen sehr geringen Niederschlag der Säure in braunen Flocken; doch war die Ausbeute eine viel zu geringe, um diese Methode verwerthen zu können.

Ich stellte mir deshalb die Säure auf folgende Weise dar: Das anthrachinon-β-disulfonsaure Baryum wurde nitrirt, und dann in der schon oben beschriebenen Weise das nitroanthrachinon-β-disulfonsaure Baryum dargestellt. Dieses wurde nun in kleinen Mengen durch reine Schwefelsäure genau so zersetzt, dass das Baryum eben vollkommen ausgefällt wurde und die reine Säure frei von Schwefelsäure zurückblieb. Ob ungefähr der Punkt

eingetreten ist, wo aller Baryt als schwefelsaurer Baryt ausgefällt ist, das sieht man leicht daran, dass die röthliche Farbe der Flüssigkeit in eine hellgelbe umschlägt.

Nachdem durch Prüfen mit Schwefelsäure auf noch etwa vorhandenen Baryt und durch salpetersauren Baryt auf überschüssige Schwefelsäure nachgewiesen worden war, dass nur noch die freie Säure vorhanden sein konnte, wurde die Lösung anf dem Wasserbade eingedampft. Auf diesem wurde die Säure nicht fest, doch erhielt ich sie nach längerem Stehen in dem luftleeren Exsiccator über Schwefelsäure fest. Die Säure ist hellgelb, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, wenig löslich in Aether. Bevor ich die Säure analysirte, prüfte ich sie auf einen etwaigen Aschengehalt und fand, dass sie noch Spuren von schwefelsaurem Natron enthielt.

Um eine vollständig reine, aschenfreie Säure zu bekommen, zersetzte ich das reine Bleisalz mit Schwefelsäure auf dieselbe Weise wie das Barytsalz. Die daraus erhaltene Säure war vollständig aschenfrei.

Auch sie ist hellgelb, und muss längere Zeit unter dem luftleeren Exsiccator stehen, um vollständig zu trocknen. An der Luft zieht sie schnell Wasser an. Die Säure schmilzt bei 134° C. (uncorr.) Bei 155° C. fängt sie an, sich zu zersetzen, es treten alsdann Blasen auf und die hellgelbe Farbe geht

in eine braune über. Bei weiterem Erhitzen bis auf 230° C. tritt Verkohlung ein, und dabei wird die ganze Masse schwarz.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0,7495 gr Substanz ergaben
1,0925 gr CO_2 = 0,297 gr C.
0,7495 gr Substanz ergaben
0,1760 gr H_2O = 0,0195 gr H.

berechnet:	gefunden:
C = 40,678%	39,759%
H = 1,695%	2,602%.

Dass fast 1% Kohlenstoff zu wenig und Wasserstoff zu viel gefunden wurde, erklärt sich dadurch, dass die Substanz beim Wägen und Einführen in die Verbrennungsröhre in Folge ihrer hygroskopischen Eigenschaft nicht zu wägen ist, ohne ungemein schnell Wasser anzuziehen. Es zeigte sich dasselbe bei einer Stickstoffbestimmung.

0,3365 gr Substanz ergaben nach dem Verbrennen 0,010768 gr Stickstoff.

Berechnet	Gefunden
3,38%	3,2%.

Die Differenz ist hier allerdings nicht so gross, doch muss man bedenken, dass man **in der Regel** bei der Stickstoffbestimmung auf volumetrischem Wege **zu viel** Stickstoff bekommt.

Nitroanthrachinon-β-disulfonsaures Baryum.

$C_{14}\ H_5\ (NO_2)\ O_2\ (SO_3)^2\ Ba + 1^1/_2\ H_2O.$

Das Barytsalz erhält man, wenn man die Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure mit reinem kohlensauren Baryt neutralisirt, oder wenn man die Lösung der Nitrosäure in Schwefelsäure, die man beim Nitriren erhält, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Oft kommt es vor, dass das Salz nach dem Eindampfen nicht trocken wird; man zerreibt es in diesem Falle mit wenig Alkohol und wäscht mit Alkohol etwas auf dem Filter nach: Es wird dann im Trockenofen vollständig fest.

0,7055 gr Substanz verloren beim Trocknen 0,0310 gr H_2O.

0,6745 gr trockene Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,2850 gr Ba SO_4 = 0,1675 gr Ba.

Berechnet	Gefunden
Ba 25%	24,981%
H_2O 4,69%	4,43%.

Nitroanthrachinon-β-disulfonsaures Natrium.

$C_{14}\ H_5\ (NO_2)\ O_2\ (SO_3\ Na)^2 + H_2O.$

Das Natronsalz wurde erhalten durch Neutralisiren der freien Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure mit reinem kohlensauren Natron. Da das Salz leicht löslich ist, muss man die Menge kohlensauren Natrons, mit welcher man neutralisirt, genau berechnen. Das Natronsalz ist röthlich-gelb. Eine Wasser- und Natriumbestimmung ergab folgende Resultate:

0,4300 gr ergaben nach dem Trocknen 0,0120 gr H_2O.

0,4180 gr getrocknete Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,135 gr $Na_2\ SO_4$ = 0,0445 Na.

Berechnet:	Gefunden:
Na 10,665%	10,694%
H_2O 3,788%	2,790%.

Nitroanthrachinon-β-disulfonsaures Kalium.

$C_{14}\ H_5\ (NO_2)\ O_2\ (SO_3K)^2 + {}^1/_2\ H_2O.$

Das Kalisalz wird auf dieselbe Weise, wie das Natronsalz durch Neutralisiren der freien Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure mit reinem kohlensauren Kali erhalten. Es ist auch wie dieses ein röthlich gelb gefärbtes Salz.

Eine Wasser- und Kaliumbestimmung ergaben folgende Resultate:

0,3560 gr Substanz verloren beim Trocknen 0,0055 gr H_2O

0,3505 gr Substanz ergaben nach dem Glühen 0,1240 gr K_2SO_4 = 0,0556 gr K.

Berechnet:	Gefunden:
K 15,95%	15,58%
H_2O 1,785%	1,545%.

Nitroanthrachinon-β-disulfonsaures Blei.

$C_{14}\ H_5\ (NO_2)\ O_2\ (SO_3)^2\ Pb + H_2O.$

Das Bleisalz erhielt ich, indem ich die salpetersäurefreie Lösung der Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure in Schwefelsäure mit Bleiglätte neutralisirte. Auch dieses Salz wird mitunter nach dem Eindampfen nicht fest, man verfährt dann ebenso, wie bei dem Nitro-Barytsalz, indem man es mit Alkohol behandelt.

Wasser- und Bleibestimmung:

0,2035 gr Substanz verloren beim Erhitzen auf 150° C. 0,0045 gr H_2O.

0,1990 gr trockene Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0990 gr Pb SO_4 = 0,0676 gr Pb.

Berechnet:	Gefunden:
Pb 33,496%	33,969%
H_2O 2,91%	2,21%.

Nitroanthrachinon-β-disulfonchlorid.

$C_{14}\ H_5\ (NO_2)\ O_2\ (SO_2Cl)^2$.

Das Chlorid wird dargestellt, indem man das nitroanthrachinon-β-disulfonsaure Blei mit Phosphorpentachlorid auf 150 bis 160° C. im Oelbade erhitzt. Dann wird die Masse nach dem Trocknen mit Aether extrahirt, und die ätherische Lösung auf Wasser verdunstet und endlich der gebliebene Rückstand im Exsiccator getrocknet.

(Näheres bei der Darstellung der Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure.)

Das Chlorid ist in Wasser unlöslich, doch zersetzt es sich beim Kochen mit Wasser langsam in Salzsäure und die freie Nitrosäure.

Es hat eine bräunlich-gelbe Farbe. Ein Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden. Bei 122° C. verkohlt es, ohne vollständig geschmolzen zu sein. Schon beim Trocknen bei 100°C. beginnt die Zersetzung, indem ein weisser Körper sublimirt und das Chlorid sich dunkelbraun färbt. Um eine Chlorbestimmung zu machen, glühte ich das Chlorid in einer Röhre

mit reinem Kalk, doch auf diese Art verbrannte es nicht vollständig und der Chlorgehalt wurde in Folge dessen zu niedrig befunden.

Ich machte mir darauf eine alkoholische Natronlösung mittelst metallischem Natrium, wog eine bestimmte Menge des Chlorids ab und kochte dieselbe mit der Natronlösung auf dem Wasserbade, indem ich langsam Wasser zutropfen liess. Auf diese Art zersetzt sich das Chlorid ziemlich leicht und es bildet sich Chlornatrium und nitroanthrachinon-β-disulfonsaures Natrium, die beide löslich in Wasser sind.

Daraus wurde das Chlor auf die gewöhnliche Art bestimmt.

0,3290 gr Substanz ergaben

0,2120 gr Ag Cl = 0,0524 gr Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl. 15,77 %	15,927 %.

Amidoanthrachinon-β-disulfonsäure.

$C_{14}\ H_5\ (NH_2)\ O_2\ (SO_3\ H)^2$.

Um in der Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure die Nitro-Gruppe NO_2 in die Amido-Gruppe NH_2 überzuführen, ging ich vom nitroanthrachinon-β-disulfonsauren Blei aus. Dasselbe löste ich in

Wasser und leitete längere Zeit unter Erwärmen Schwefelwasserstoff ein. Nachdem alles Blei als Schwefelblei ausgefällt war, filtrirte ich ab und erhielt so eine schöne, orangerothe Lösung, welche die Amidoanthrachinon-β-disulfonsäure enthält. Nachdem der Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade abgedunstet war, wurde die Lösung eingedampft. Die Masse wurde aber nicht vollkommen fest, sondern blieb klebrig. Rührt man nun mit wenig Alkohol an und wäscht auf dem Filter noch etwas mit Alkohol nach, so bleibt eine Masse zurück, die nach dem Trocknen zerrieben werden kann und dann ein rothes Pulver bildet.

Erhitzt man nach den Angaben von Schneider[1]) die Amidoanthrachinon-α-disulfonsäure nach mehrmaligem Eindampfen auf 150° C., so wird aus derselben die Amido-Gruppe vollständig eliminirt und durch eine Hydroxyl-Gruppe ersetzt.

Um nun zu sehen, wie sich die Amido-β-säure in diesem Falle verhielt, dampfte ich ihre Lösung einige Male ein und trocknete dann die Substanz bei 100° C. einige Tage lang.

Eine Prüfung auf Stickstoff nach der bekannten Methode ergab jedoch in meinem Fall einen bedeutenden Niederschlag von Berliner Blau: Und

[1]) Schneider, Inaugural-Dissertation Freiburg 1883.

eine in Folge dessen vorgenommene quantitative Bestimmung des Stickstoffgehaltes dieses Präparates führte zu folgendem Resultat:

0,3410 gr der Substanz ergaben 3,2 ccm N bei 740 mm Barometerdruck und 26° C.

Diesem entsprechen 0,003405 gr N bei 760 mm Barometerdruck u. 0° C. Temperatur.

Berechnet:	Gefunden:
3,65% N	0,999% N.

Nach dieser Erfahrung stellte ich einen weiteren Versuch in der Weise an, dass ich einen anderen Theil meiner Substanz mehrere Stunden lang auf 120° C. erhitzte. Eine neue Prüfung auf Stickstoff ergab schon einen bedeutend geringeren Niederschlag von Berliner Blau.

Einen dritten Theil endlich erhitzte ich bis auf 150° C. Bei dieser Temperatur geht bei der α-Säure die Amido-Gruppe vollständig weg. Eine Prüfung meiner Substanz ergab jetzt dasselbe Resultat, indem kein Niederschlag von Berliner Blau mehr beobachtet werden konnte. Doch blieb auch bei dieser Probe die Lösung orangeroth, während die Lösung der reinen Oxyanthrachinon-β-disulfonsäure gelb gefärbt ist.

Ich habe deshalb bei der Darstellung der Oxyanthrachinon-β-disulfonsäure noch salpetrige Säure eingeleitet, um sicher zu sein, dass aller Stickstoff eliminirt wird.

Amidoanthrachinon-β-disulfonsaures Baryum.

$C_{14}\ H_5\ (NH_2)\ O_2\ (SO_3)^2\ Ba.$

Die Amidosäure wurde mit reinen Aetz-Baryt neutralisirt. Die orange-rothe Farbe geht dabei in eine roth-violette über. Der überschüssige Baryt wurde unter fortwährendem Kochen als kohlensaurer Baryt ausgefällt. Um vollständig auszufällen, muss man längere Zeit Kohlensäure einleiten. Ob sämmtlicher Baryt ausgefällt ist, merkt man am besten daran, dass die auftretenden weissen Blasen beim Einleiten von Kohlensäure nicht mehr bleiben und sich auf einander häufen, sondern direct verschwinden. Das amidoanthrachinon-β-disulfonsaure Barytsalz ist ähnlich, wie die freie Säure, ein rothes Pulver.

Oxyanthrachinon-β-disulfonsäure.

$C_{14}\ H_5\ (OH)\ O_2\ (SO_3H)^2.$

Um aus der Amidosäure, die ich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus dem Nitroanthrachinon-β-disulfonsauren Blei erhalten hatte, die Amido-Gruppe vollständig zu entfernen und dafür die Hydroxyl-Gruppe einzuführen, leitete ich in die wässerige, mit Salzsäure versetzte Lösung unter

fortwährendem Kochen längere Zeit einen raschen Strom von salpetriger Säure ein. Es tritt nach einiger Zeit eine stürmische Stickstoffentwicklung auf. Sobald dieselbe sich ihrem Ende naht, färbt sich die Lösung gelb und wird durchsichtig, während sie vorher undurchsichtig war. Jetzt ist die Amido-Gruppe vollständig umgesetzt und die gelbe Flüssigkeit ist eine Lösung der reinen Oxyanthrachinon-β-disulfonsäure. Nachdem diese Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade eingedampft worden war, so dass die Säure sich in stark salzsaurer Lösung befand, schieden sich nach dem Erkalten nadelförmige Krystalle aus, jedoch in so geringer Menge, dass sie nicht gesammelt werden konnten. Deshalb dampfte ich weiter ein, in der Hoffnung, mehr Krystalle zu bekommen. Ich konnte aber die Säure auf dem Wasserbade und auch im Trockenofen nicht trocken bekommen.

Ein anderer Theil der Amido-Säure wurde in wässeriger Lösung ohne Zusatz von Salzsäure mit salpetriger Säure behandelt. Auch sie wurde beim Eindampfen nicht trocken. Als ich einen Theil davon mit starkem Alkohol behandelte und abfiltrirte, setzten sich innerhalb des Trichters zwischen Filter und Glaswand aus der Lösung, die nicht fest wurde, schöne Krystalle an, die aber an der Luft wieder zerflossen, als der Alkohol verdunstet war. Ich löste nun einen Theil der Säure

in absolutem Alkohol und liess den Alkohol im Exsiccator unter fortwährendem Luftaussaugen verdunsten. Dadurch bekam ich einen dunkel gefärbten Brei, in dem sich eine Masse nadelförmiger Krystalle zeigten. Doch war die Substanz nach längerem Trocknen sowohl wie nach Tage langem Stehen unter dem Exsiccator nicht trocken zu bekommen, auch konnte ich die Krystalle nicht von der dickflüssigen Masse trennen. Von der Säure selbst konnte ich deshalb keine Analyse machen, dagegen liess sich das Barytsalz in einer zur Analyse geeigneten Form erhalten.

Oxyanthrachinon-β-disulfonsaures Baryum.

$C_{14}\ H_5\ (OH)\ O_2\ (SO_3)^2\ Ba\ +\ 2\ H_2O.$

Das Barytsalz wurde erhalten aus der freien Oxyanthrachinon-β-disulfonsäure durch Neutralisation mit reinem kohlensaurem Baryt. Die gelbe Farbe der Säurelösung geht, wenn vollständig neutralisirt ist, in eine rothgelbe über, und beim Eindampfen der neutralen Lösung erhält man das Barytsalz als ein schönes, rothgelbes Pulver.

Eine Baryum- und Wasserbestimmung ergaben folgende Resultate:

0,1920 gr Substanz verloren beim Trocknen bei 130° C. 0,0140 gr Wasser;

0,1780 gr getrocknete Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0800 gr Ba SO_4 = 0,04704 gr Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba 26.39 %	26,426 %
H_2O 6,486 %	7,291 %.

Dioxyamidoanthrachinon-β-disulfonsäure.

$C_{14} H_3 (OH)^2 (NH_2) O_2 (SO_3H)^2$.

Beim Nitriren des Anthrachinon-β-disulfonsauren Baryts mit rauchender Salpeter-Schwefelsäure ging mir die Einwirkung einige Male zu weit. Die Salpetersäure war verdampft und die rauchende Schwefelsäure wirkte nun unter Erzeugung einer zunächst roth bis rothvioletten Färbung weiter ein. Wurde das Erhitzen noch einige Zeit fortgesetzt, so bekam man eine dicke schwarzbraune Masse, die in viel Wasser gegossen, sich mit prachtvoll rother Farbe löste. Diese Lösung neutralisirte ich in der Siedehitze mit kohlensaurem Baryt, um einerseits die Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt zu fällen, anderseits das Barytsalz der Säure zu bekommen. Man erkennt leicht, wenn das Barytsalz sich gebildet hat: Die rothe Farbe der Lösung geht dann in

eine violette über. Nachdem ich nun die kochende Lösung vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt hatte, bemerkte ich, dass sich beim Erkalten ein Theil des Salzes ausschied: Es rührt das wahrscheinlich daher, dass sich neben dem leichtlöslichen neutralen Barytsalz ein schwerer lösliches, basisches Salz bildet. Um dieses nun in das neutrale Salz überzuführen, leitete ich unter fortwährendem Kochen einen lebhaften Strom von Kohlensäure durch die Lösung, und nun blieb nach nochmaligem Abfiltriren von dem hierdurch abgeschiedenen kohlensauren Baryt die Lösung klar. Nachdem die Lösung eingedampft war, erhielt ich das Dioxyamidoanthrachinon-β-disulfonsaure Baryum als intensiv violett gefärbtes Salz.

Einwirkung von Ammoniak auf Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure.

Perger[1]) erhitzte in zugeschmolzenen Röhren je 2 gr Anthrachinonmonosulfonsäure mit 25 ccm 25% Ammoniak 5 Stunden lang, und bekam durch diese Reaction etwa 4 gr einer krystallisirten Substanz. Die Rohkrystalle wurden in heisser, conc. Salzsäure gelöst. Aus der heissgesättigten Lösung krystallisirten beim Erkalten kleine, grauweisse Krystalle der salzsauren Verbindung. Beim Eingiessen der salzsauren Lösung in viel Wasser, schieden sich orange- bis mennig-rothe Flocken aus, die, im Kohlensäurestrom sublimirt, rothe Nadeln gaben. Die Analysen dieser Nadeln führten zu dem Ergebniss, dass das Product ein Monoamidoanthrachinon ist: Die Sulfon-Gruppe ist also vollständig aus der Verbindung heraus gedrängt und durch Amid ersetzt.

Es interessirte mich nun, zu untersuchen, wie meine Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure sich unter gleichen Umständen gegen Ammoniak ver-

[1]) Perger Berl. Ber. 15. 1267.

halten würde. Ich nahm dieselbe Menge Nitrosäure und Ammoniak wie Perger. Dieses Gemisch wurde im zugeschmolzenen Rohre 5 Stunden lang auf 190° C erhitzt. Nachdem die Röhren geöffnet waren, enthielten sie eine dunkel-roth gefärbte Flüssigkeit, und nur sehr wenig feste Substanz war ausgeschieden, so wenig, dass ich dieselbe nicht mehr untersuchen konnte. Die salzsaure Lösung wurde in viel Wasser gegossen, aber es fiel Nichts aus. Ich untersuchte nun einen Theil der Substanz und fand, dass dieselbe noch schwefelhaltig war, dass also die Sulfon-Gruppe noch nicht ausgetreten war; und dem entsprechend konnte auch in der Lösung weder schwefelsaures, noch schwefligsaures Salz aufgefunden werden.

Es verläuft also auch hier, wie Strumper[1]) für die Monosulfonsäure nachgewiesen, die Reaction ganz anders: Die Sulfongruppe zu eliminiren, resp. gegen den Amidrest auszutauschen, gelingt nach dem Einführen einer Nitrogruppe auf diesem Weg, durch Einwirkung von Ammoniak **nicht** mehr.

Eine Kalischmelze mit Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure.

Nach einigen Vorversuchen mit kleinen Mengen Substanz wurden 100 gr Aetzkali mit der zum

[1]) Strumper, Inaugural-Dissert. Freiburg 1885.

Schmelzen nöthigen Menge Wasser im Oelbade bis auf 220° C. erhitzt und dann in kleinen Portionen die Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure eingetragen und zwar im Ganzen ca. 15 gr. Die Schmelze färbte sich sofort dunkelroth. Erwärmt man längere Zeit, so tritt ein gelindes Aufbrausen ein.

Nachdem ich noch circa eine Stunde bis auf 240° C. erhitzt hatte, liess ich die Schmelze erkalten. Sie wurde dann in kleinen Portionen in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, bis die Lösung sauer reagirte. Lässt man nun einige Zeit ruhig stehen, so setzt sich am Boden ein schwarzbrauner Niederschlag ab. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Ein Versuch, diese Substanz durch Sublimiren zu reinigen und so von Chlorkalium zu trennen, gelang: Beim Sublimiren bekam ich einen schön gelb gefärbten Körper.

Derselbe verhält sich genau, wie Alizarin: In Natronlauge löst er sich mit prachtvoll violetter Farbe, und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure in gelben Flocken wieder ausgefällt. In Natronlauge gelöst, bildete er mit Chlorcalcium einen ähnlichen Kalklack, wie Alizarin, auch wird er aus diesem Lack durch Salzsäure ebenso wie dieses wieder in gelben Flocken abgeschieden. Nur lassen sich die Schmelzpunkte des Alizarins

und meiner Substanz nicht in Einklang bringen: Meine Substanz schmilzt erst über 300° C.

Da es nun möglich erscheinen könnte, dass bei der hohen Temperatur der Schmelze mit Aetzkali die Einwirkung zu weit gegangen wäre, so machte ich noch einen anderen Versuch. Ein Salz der Nitrosäure wurde mit circa 25% Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre auf 150° C. 3 Stunden lang erhitzt. Der Inhalt der Röhre war nicht mehr rein roth, sondern violett gefärbt. Nachdem Salzsäure zugesetzt war, bis die Flüssigkeit sauer reagirte, setzte sich nach einiger Zeit ein braun-gelber Niederschlag ab. Derselbe wurde wieder abfiltrirt, getrocknet und sublimirt. Er sublimirte, wie die durch Schmelzen mit Aetzkali gewonnene Substanz, zu gelben Krystallen. In Natron lösen sich diese mit violetter Farbe doch ist es nicht das reine Violett der Alizarin-Salze, sondern hat mehr einen Stich ins Rothe. Die Kalklacke des Alizarins und der sublimirten Substanz jedoch sind in der Farbe vollständig gleich. Die Substanz war bei 350° C. noch nicht geschmolzen, über 200° C. fing sie an zu sublimiren. Eine weitere Untersuchung wird hoffentlich über ihre Natur Aufschluss geben.

Nachtrag.

Die oben beschriebenen Versuche, eine reine Amidoanthrachinon-β-disulfonsäure darzustellen, führten, wie schon erwähnt, zu keinem Resultate, weil sich die reine Amidosäure schon beim Eindampfen ihrer Lösung an der Luft leicht zersetzt und die Amidogruppe theilweise durch eine Oxygruppe ersetzt wird.

Ich versuchte nun, ob die Amidogruppe nicht vollständig erhalten bleibt, wenn die Säure gleich bei ihrer Entstehung zu einem Doppelsalz, wie etwa mit Zinnchlorür, gebunden wird.

Zu diesem Zwecke wurde eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür mit einer Lösung der Nitroanthrachinon-β-disulfonsäure zusammengebracht und darauf eine kurze Zeit bis zum Kochen erhitzt. Beim Erkalten setzt sich auch wirklich, wie erwartet, ein bedeutender Niederschlag zu Boden, der, abfiltrirt und getrocknet, ein rothes Pulver

bildet. Es scheint, dass auf diesem Wege ein Doppelsalz der Amidoanthrachinon-β-disulfonsäure erhalten werden kann, in welchem die Amidogruppe vollständig erhalten bleibt.

Augenblicklich bin ich noch mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt, und hoffe, das dieselben zu einem guten Resultate führen werden.

Vorstehende Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B. auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. ADOLF CLAUS ausgeführt worden.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. ADOLF CLAUS, sowie Herrn Prof. Dr. C. WILLGERODT für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Mai 1885.

Wilhelm Strommenger.